



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 34 14 767.5
②② Anmeldetag: 18. 4. 84
④③ Offenlegungstag: 7. 11. 85

DE 34 14 767 A 1

⑦① Anmelder:

Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co, 8069
Wolnzach, DE

⑦④ Vertreter:

Wager, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:

Antrag auf Nichtnennung

⑤⑥ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-PS	26 37 197
DE-PS	21 27 642
DE-AS	28 27 002
DE-AS	27 27 191
US	44 11 923

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von entcoffiniertem schwarzen oder grünen Tee

Unfermentierter Tee wird mit einem flüssigen oder verdichteten Gas, wie Kohlendioxid, als Lösungsmittel entcoffiniert.

Dazu wird der befeuchtete Tee bei Drücken bis zu 300 bar und bei Temperaturen zwischen 20 und 80° C behandelt.

DE 34 14 767 A 1

1 **Dipl.-Chem. DR. PETER WAGER**
 Patentanwalt
8 **MÜNCHEN 5, Morassstr. 8/II**
 Telefon 223752

5 Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co.
 8069 Wolnzach

10 Verfahren zur Herstellung von entcoffeiniertem schwar-
 zen oder grünen Tee

Patentansprüche

15

① Verfahren zur Herstellung von entcoffeiniertem schwarzen
oder grünen Tee, dadurch gekennzeichnet, daß man die
grünen Blätter entweder vor dem Welken oder nach dem
Dämpfen bei 20 bis 80°C und bis zu 300 bar mit einem
verdichteten oder verflüssigten Gas als Lösungsmittel
für das Coffein behandelt und sie danach in bekannter
Weise dem Welken, Rollen, Fermentieren oder Trocknen
zur Herstellung schwarzen Tees bzw. bei bereits ge-
dämpften Blättern dem Rollen und Trocknen zur Herstel-
lung grünen Tees unterwirft.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man das beladene Lösungsmittel durch Verminderung sei-
nes Lösungsvermögens von Coffein befreit und gewünschtem-
falls zurückleitet.

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Verminderung des Lösungsvermögens des Lösungs-
mittels durch Adsorption durchführt.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
man Extraktion und Adsorption bei gleichem Druck und
gleicher Temperatur durchführt.

- 1 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für
das Coffein flüssiges oder überkritisches Kohlendioxid
verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

zen oder grünen Tee

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entcoffeinierung von unfermentiertem Tee gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1.

Es sind bereits mehrere Verfahren zur Entcoffeinierung von fermentiertem, schwarzem Tee bekannt. Dabei wird Teeblättern oder auch einem wäßrigen Aufguß das Coffein mit organischen Lösungsmitteln (z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen) entzogen. Verglichen mit der großen Anzahl der angebotenen Teesorten, seien es Blätterttees, Tee in Beuteln oder auch Instanttee, ist der Anteil an entcoffeinigtem Tee recht gering. Das ist mindestens zum Teil darauf zurückzuführen, daß Geschmack und Aroma durch die Einwirkung der organischen Lösungsmittel beeinträchtigt werden.

Gemäß DE-PS 21 27 642 wurde demzufolge angestrebt, einen vom Geschmack und Aroma her hochwertigen entcoffeinierten Tee anzubieten. Dazu werden in einem ersten Extraktions-schritt mit trockenem, in bezug auf Druck und Temperatur überkritischem Kohlendioxid die Aromastoffe entzogen. In einem zweiten Schritt wird dem angefeuchteten Tee mit ebenfalls überkritischem, mit Wasser gesättigtem Kohlendioxid das Coffein entzogen. Schließlich wird dem getrockneten Tee das in der ersten Stufe entzogene Aroma wieder auf-imprägniert.

Als besonderes Merkmal wird hervorgehoben, daß die geschmacks- und farbgebenden Inhaltsstoffe des Tees, wie z. B. Gerbstoffe, Flavine und Rubigene, nicht mitextrahiert werden, d. h. im entcoffeinierten Tee verbleiben.

- 1 Aber auch dieses Verfahren kann nicht dem Anspruch genü-
gen, daß Ausgangstee und bearbeiteter Tee bei der Verko-
stung nicht unterscheidbar sind. Sicherlich wird die Qua-
lität des Tees durch die Vielzahl der Verfahrensschritte
5 (Aromaentzug, Anfeuchten, Entcoffeinierung, Trocknen, Aro-
marückführung) nicht verbessert. Eher dürfte das empfind-
liche Gemisch der Aromastoffe Schaden davontragen. Der Aro-
maentzug wird nicht vollständig sein. Durch das Anfeuchten
und das anschließende Entcoffeinieren werden die restlichen
10 Aromastoffe zerstört bzw. verbleiben im abgeschiedenen Cof-
fein. Auch ist es schwer vorstellbar, daß die extrahierten
und zwischengelagerten Aromastoffe vollständig in die Blät-
ter zurückgeführt werden können und die ursprüngliche (che-
mische) Umgebung wiederfinden.
- 15 Aus DE-PS 26 37 197 ist es bekannt, zur Verbesserung dieser
Entcoffeinierung den Tee wiederum vom Aroma zu befreien
und dann anzufeuchten. Danach wird beim Entcoffeinieren
mit feuchtem, überkritischem CO_2 das Lösungsmittel nicht
20 durch Dichteerniedrigung vom gelösten Coffein und den ge-
lösten Begleitstoffen befreit, sondern bei konstanten Be-
dingungen von Druck und Temperatur durchströmt das bela-
dene CO_2 eine Schicht eines stark sauren Ionenaustauschers,
wo das Coffein selektiv gebunden wird.
- 25 Trotz der selektiv durchgeführten Entcoffeinierung ver-
schlechtert sich auch hier der Geschmack und der Aroma-
gehalt, wie vergleichende Verkostungen zeigen.
- 30 Das ganze Problem kann erfindungsgemäß umgangen werden,
wenn statt des fermentierten, schwarzen Tees unfermentier-
ter Tee entcoffeiniert wird, weil das typische Aroma des
schwarzen Tees erst bei der Fermentation entsteht.
- 35 Die Herstellung von schwarzem Tee gliedert sich schema-
tisch (ohne Pflücken und Sortieren) in folgende Schrit-
te:

1 1. Welken

Hierbei wird dem grünen Blatt ein Teil der Feuchtigkeit entzogen, wodurch es geschmeidiger wird.

5 2. Durch das Rollen der gewelkten grünen Blätter werden die Zellen aufgerissen.

10 3. Bei der Fermentation werden die Zellsäfte oxidiert (vergoren), wodurch der Tee dunkel wird und seinen typischen Geschmack erhält.

4. Beim Trocknen wird die Restfeuchte auf ca. 6 % herabgesetzt.

15 5. Nun erfolgt gewünschtenfalls eine Entcoffeinierung des an sich genußfertigen Produktes nach den oben geschilderten Verfahren (Aromaentzug, Anfeuchten, Entcoffeinierung, Trocknen, Rearomatisierung).

20 Der sogenannten "grüne" Tee unterscheidet sich vom schwarzen Tee dadurch, daß die Fermentation verhindert wird. Dieser Tee ist herb im Geschmack und heller im Aufguß. In der Herstellung werden in dem ersten Schritt die Blätter gedämpft, um die Tee-Fermente zu inaktivieren. Dann schließen sich Rollen und Trocknen an.

25 Erfindungsgemäß können nun sowohl entcoffeinierter grüner als auch entcoffeinierter schwarzer Tee hergestellt werden, indem den grünen Blättern vor dem Welken (Herstellung von schwarzem Tee) oder den grünen Blättern nach dem Dämpfen (Herstellung von grünem Tee) selektiv mit einem verdichteten oder verflüssigten Gas, z. B. CO₂, das Coffein entzogen wird.

30 Aus DE-PS 21 27 642 ist ein deutlicher Hinweis darauf

- 1 bekannt, daß die Entcoffeinierung unfermentierten Tees
(Spalte 1, erster Absatz der Beschreibung) nicht durch-
führbar sei. In "Handbuch der Lebensmittelchemie", Hrsg.
J. Schormüller, Springer-Verlag 1970, Band VI, Kapitel
5 "Tee und mikroskopische Untersuchung von Tee", Tabelle 10,
wird außerdem folgende Aussage über die Verfügbarkeit
des Coffeins getroffen (gebundenes Coffein = an Polyphe-
nole gebunden):

- 10 Zunahme des freien Coffeins während der Teeblattbearbeitung

Zeit der Untersuchung	Wasser	freies	gebundenes	Gesamt-
	%	Coffein	Coffein	coffein
		%	%	%
15 Teeblätter: unmittelbar nach dem				
Pflücken	75,26	0,58	3,66	4,24
nach dem Welken	43,64	1,55	2,68	4,23
20 nach dem Rollen	38,25	2,69	1,82	4,51
nach 2 1/2-stündiger				
Fermentation	35,57	2,72	1,39	4,11
nach 3 1/2-stündiger				
Fermentation	22,19	2,57	1,68	4,25
25 nach dem Rösten				
(fertiger Tee)	9,67	3,20	1,07	4,27

- Danach mußte man annehmen, daß aus grünen Blättern das
Coffein nicht durch eine einfache Extraktion entfernt
30 werden kann. Tatsächlich sind auch Verfahren beschrieben,
gemäß denen vor der Extraktion mit organischen Lösungs-
mitteln ein Aufschluß mit z. B. Ammoniak oder Schwefel-
dioxid erfolgt.

- 35 Der apparative Aufbau und das Verfahren der Extraktion
mit verflüssigten bzw. verdichteten Gasen ist aus einer
Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt; großtechnisch

- 1 realisiert sind inzwischen die Entcoffeinierung von Rohkaffee und die Extraktion von Hopfen.

- 5 Für die folgenden, der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienenden Beispiele, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

- 10 Kohlendioxid wird auf den gewünschten Druck komprimiert, in einem Wärmetauscher temperiert und durch in einem Druckbehälter vorgelegten angefeuchteten unfermentierten Tee strömen gelassen, wo sich das Lösungsmittel mit den extrahierbaren Inhaltsstoffen belädt. In einem nachfolgenden Behälter wird das Gemisch aus Lösungsmittel und gelöstem Coffein aufgetrennt. Dazu muß die Lösefähigkeit
15 des Lösungsmittels vermindert werden z. B. durch Druckabsenkung und/oder durch Temperaturerhöhung (DE-PS 14 93 190). Hierbei werden jedoch die gelösten Anteile in ihrer Gesamtheit ausgeschieden.

- 20 Vorteilhafter und energetisch günstiger wird das Coffein möglichst selektiv adsorbiert, wobei Extraktion und Adsorption bei gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur stattfinden sollten.

- 25 Als Adsorptionsmittel für Coffein können z. B. verwendet werden: Aktivkohle, anionische und kationische Ionenaustauscher, Harze, Tonerden, Zeolithe. Die Adsorptionsmittel können auch spezifisch belegt bzw. modifiziert werden.

- 30 Als weitere Möglichkeit zur Entfernung aus dem Lösungsmittel ist es auch denkbar, das Coffein auszuwaschen oder komplex zu binden.

1 Für die Beispiele wurde ein handelsüblicher Tee der Sorte
 "Formosa Gunpowder" eingesetzt. Coffein- und Wassergehalt
 des unfermentierten Tees betrugen 1,9 bzw. 7,7 %. Der
 Tee wurde mit warmem Wasser so befeuchtet, daß der Wasser-
 5 anteil ca. 40 % ausmachte, und in einen Extraktionsautokla-
 ven eingefüllt. Nachdem die gewünschten Bedingungen von
 Druck und Temperatur eingestellt waren, wurde das Lösungs-
 mittel mit einer Kreislaufpumpe so umgewälzt, daß das Koh-
 lendioxid nach dem Durchströmen der Teeschüttung in einem
 10 nachfolgenden Adsorber an saurem Ionenaustauscher gerei-
 nigt wurde und wieder zum Tee gelangte.

In Abhängigkeit von Druck und Temperatur sind die Ver-
 suchszeiten zusammengestellt, die für eine Verminderung
 15 des Coffeingehaltes um 97 % benötigt wurden:

	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Zeit (h)
Beispiel 1	80	300	2
20 Beispiel 2	40	300	4
Beispiel 3	20	300	4,5
Beispiel 4	20	150	5

Bei der sensorischen Verkostung wurden der Ausgangstee
 25 jeweils mit der bearbeiteten Probe sowie die Proben unter-
 einander verglichen. Der bei 80°C entcoffenierte Tee
 war recht zufriedenstellend, während die übrigen Proben
 in Geschmack und Aroma voll befriedigten.

30

35

DERWENT-ACC-NO: 1985-283896**DERWENT-WEEK:** 198924*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: De-caffeinating black or green
tea by caffeine extn. before
fermentation using liq. or
compressed gas e.g. carbon di:
oxide under heat and pressure

INVENTOR: WOLNZACH D E**PATENT-ASSIGNEE:** HOPFENEXTRAKTION HV[HOPFN]**PRIORITY-DATA:** 1984DE-3414767 (April 18, 1984)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 3414767 A	November 7, 1985	DE
DE 3414767 C	June 15, 1989	DE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
DE 3414767A	N/A	1984DE- 3414767	April 18, 1984
DE 3414767C	N/A	1984DE- 3414767	April 18, 1984

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3414767 A

BASIC-ABSTRACT:

In the prepn. of decaffeinated black or green tea, (a) the green leaves are treated, before fading or after steaming, with a compressed or liquefied gas, as solvent for the caffeine, at 20-80 deg.C and at up to 300 bar. (b) The leaves are either (i) allowed to fade, rolled, fermented or dried to prepare black tea or (ii) steamed leaves are rolled and dried to prepare green tea.

(i) The charged solvent is freed from caffeine by reducing its dissolving power and is opt. recycled. The dissolving power of the solvent is reduced esp. by adsorption. Extn. and adsorption take place at the same pressure and temp.. (ii) The solvent for the caffeine is esp. liq. or super-critical CO₂.

ADVANTAGE - Caffeine extn. before fermentation prevents a loss in aroma and taste.

TITLE-TERMS: DE CAFFEINATE BLACK GREEN TEA
CAFFEINE EXTRACT FERMENTATION LIQUID
COMPRESS GAS CARBON DI OXIDE HEAT
PRESSURE

DERWENT-CLASS: D13

CPI-CODES: D03-D;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 0152U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1985-122917